

METHOD FOR RAISING PERFORMANCE CHARACTERISTICS OF LEAD STORAGE BATTERIES

Publication number: RU2142179

Publication date: 1999-11-27

Inventor: BERKMAN E A; VARYPAEV V N; KISELEVICH V A;
KOROLEV N V; MAKSIMOV B N; MITCHENKO O A;
OSTAPENKO E I; RJABININ N A; RJABININ A N

Applicant: AKTSIONERNOE OBSHCHESTVO BALTE

Classification:

- **international:** *H01M10/12; H01M4/16; H01M10/06; H01M4/16;* (IPC1-7): H01M10/12; H01M4/16

- **European:**

Application number: RU19960106552 19960403

Priority number(s): RU19960106552 19960403

[Report a data error here](#)

Abstract of RU2142179

FIELD: chemical power supplies. **SUBSTANCE:** storage battery uses fluorine-containing surface-active materials based on perfluorosulfuric or perfluorocarbonic acids or their mixtures. Introduction of such material in electrolyte or, for example, pre-assembly treatment of storage battery plates with solution of fluorine-containing surface-active material provides for liberation of increased amount of hydrogen on lead and its alloys in sulfuric acid solutions. Using fluorine-containing surface-active material reduces rate of hydrogen liberation both in the course of battery charging and its storage. Reducing rate of lead-electrolyte reaction reduces non-treated sulfation of plates during battery service. **EFFECT:** improved performance characteristics of storage battery. 3 cl, 2 ex

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

RU 2 142 179 C1

ENGLISH ABSTRACT

(54) METHOD FOR IMPROVING ELECTRICAL AND PERFORMANCE CHARACTERISTICS OF LEAD STORAGE BATTERIES

(57) The invention relates to chemical power sources, namely to lead storage batteries. A technical effect of the invention is an improvement in electrical and performance characteristics of the lead storage batteries. According to the invention, fluorine-containing surfactants based on perfluorosulfuric acids, perfluorocarbonic acids, or their mixtures are used in the storage batteries. An addition of the fluorine-containing surfactant to an electrolyte or, for example, a pre-treatment of electrodes, prior to assembling of the storage batteries, with a solution of the fluorine-containing surfactant results in an increase in hydrogen evolution overvoltage at lead and alloys thereof in sulfuric-acid solutions. The use of fluorine-containing surfactant leads also to a decrease in the hydrogen evolution rate both in the charging process and during storage of the storage batteries, and reduces the self-discharge rate. By inhibiting the reaction rate of lead with the electrolyte, a non-treated sulfation of the electrodes during service of the storage batteries is reduced. 2 dep. claims.



(19) RU (11) 2 142 179 (13) С1
(51) МПК⁶ Н 01 М 10/12, 4/16

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 96106552/09, 03.04.1996

(46) Дата публикации: 27.11.1999

(56) Ссылки: Дасоян М.А., Агуф И.А. Современная теория свинцового аккумулятора. - Л.: Энергия, 1975, с.273-275. SU 637771 A, 02.08.79. DE 1817147 A, 06.04.78. US 4569854 A, 11.02.86.

(98) Адрес для переписки:
198095 Санкт-Петербург, ул.Калинина, 50А, АО
"Балтэлектро", БРТИ

(71) Заявитель:
Акционерное общество "Балтэлектро"

(72) Изобретатель: Беркман Е.А.,
Варыпаев В.Н., Киселевич В.А., Королев
Н.В., Максимов Б.Н., Митченко О.А., Остапенко
Е.И., Рябинин Н.А., Рябинин А.Н.

(73) Патентообладатель:
Акционерное общество "Балтэлектро"

(54) СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СВИНЦОВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к химическим источникам тока, а именно к свинцовым аккумуляторам. Техническим результатом изобретения является повышение электрических и эксплуатационных характеристик свинцовых аккумуляторов. Согласно изобретению в аккумуляторе используют фторсодержащие поверхностно-активные вещества (фто-ПАВ) на основе перфторсульфокислот, перфторкарбокислот или их смесей. Введение фтор-ПАВ в электролит или, например, предварительная до сборки

аккумуляторов обработка электродов раствором фтор-ПАВ приводят к увеличению перенапряжения выделения водорода на свинце и его сплавах в сернокислотных растворах. Применение фтор-ПАВ приводит к снижению скорости выделения водорода как в процессе заряда, так и при хранении аккумуляторов, уменьшает скорость саморазряда. За счет торможения скорости взаимодействия свинца с электролитом снижается необработанная сульфатация электродов при эксплуатации аккумуляторов. 2 з.п.ф-лы.

R U 2 1 4 2 1 7 9 C 1

R U 2 1 4 2 1 7 9 C 1

RU 2 142179 C1

Настоящее изобретение относится к области химических источников тока, а именно к свинцовым аккумуляторам.

Ряд важнейших электрических и эксплуатационных характеристик источников тока указанной электрохимической системы обусловлен, в частности, скоростью взаимодействия активной массы отрицательного электрода с электродом.

К числу подобных характеристик относятся: величина саморазряда, скорость газовыделения, степень необратимой сульфатации электродов и связанный с этим общий ресурс изделий, а также некоторые иные характеристики аккумуляторов и батарей на их основе.

В частности, применительно к свинцовым аккумуляторам большой ёмкости, предназначенным для подводных лодок, принципиальное значение имеет такая характеристика аккумуляторов, как скорость выделения водорода как при заряде батарей, так и при их хранении в заряженном состоянии (Бэгшоу Н. Судовые батареи. Л.: Судостроение, 1986, с. 152 - 154).

Из литературы известны способы улучшения и стабилизации подобных характеристик свинцовых аккумуляторов.

Так, с целью снижения скорости газовыделения, предлагается введение в электролит добавок на основе пространственно-затрудненных фенолов (Молостков В. С. Улучшение эксплуатационных характеристик свинцово-кислотного аккумулятора за счет применения пространственно-затрудненных фенолов, канд. дисс., Новочеркасск, 1986; Rusin A., Rakin M. New active additives for lead-acid batteries; Electrical power sources; Beograd, april, 1995, s. 149).

Будучи недостаточно эффективными, эти добавки разрушаются при контакте со столь сильным окислителем, каковым является диоксид свинца - активной материал положительного электрода. По указанной причине с целью поддержания в электролите оптимальной концентрации добавки требуется периодическое ее введение в батарею.

Для снижения скорости взаимодействия отрицательного электрода с электролитом японским патентом предлагается размещать по обе стороны сепаратора стеклянные маты, пропитанные маслом, которое сульфатируется в процессе работы, снижая саморазряд аккумулятора (заявка 294252, Япония МКИ Н 01 М 2/16, N 63245360). Однако подобное техническое решение приводит к снижению удельных электрических характеристик.

С той же целью патентом Франции N 187551 (МКИ 01 М 39/00, опубл. 14.05.69) предлагается добавка фенола к активной массе отрицательного электрода, что ухудшает санитарно-гигиенические условия производства.

Наиболее близким к описываемому способу является использование соединений нафталинового ряда (Дасоян М.А., Агуф И.А. Современная теория свинцового аккумулятора. Л.: Энергия, 1975, с. 273-275). Однако соединения указанного типа токсичны и канцерогенны, что тормозит их практическое использование. Ввиду того, что соединения нафталинового ряда

разрушаются в процессе эксплуатации аккумулятора, требуется их периодическое введение в аккумулятор.

Концентрация ПАВ нафталинового ряда в электролите аккумуляторов должна быть достаточно высокой - порядка единиц процентов. При этом возможна пассивация электродов аккумуляторов, что требует совместного с соединениями нафталинового ряда применения эффективных расширителей.

Для устранения отмеченных недостатков аналогов нами предлагается использование с целью повышения некоторых характеристик свинцовых аккумуляторов фторсодержащих поверхностно-активных веществ (фтор-ПАВ) на основе таких химических соединений, как перфторалкильсульфокислот

(перфтороксаалкильсульфокислот) или перфторалкилкарбоновых кислот (перфтороксаалкилкарбоновых кислот) или их смесей.

Общая формула подобных соединений может быть выражена следующим образом: $R_F OZ$, где R_F - полифторуглероды с длиной цепи от $-CF_3$ до $-C_{12}F_{25}$.

$R_F' O(C_3F_6O)_n C_2F_4^-$, где $n = 1 \dots 50$, $R_F' = -CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$; Z - катионы элементов из группы щелочных или щелочноземельных металлов, фосфора, азота, ионы аммония или их производные с органическими радикалами.

Фтор является наиболее электроотрицательным среди элементов периодической системы. Будучи связанным с другими атомами, фтор поляризует химическую связь, притягивая к себе электроны. Именно наличие в соединениях рассматриваемого типа специфических фторуглеродных связей в сочетании с электроакцепторным эффектом фтора придает соединениям на основе полифторуглеродов ряд уникальных свойств.

К ним, в первую очередь, относится склонность фтор-ПАВ к специфической суперадсорбции на поверхности металлов с образованием слоев мономолекулярной толщины. Как показали наши исследования, использование фтор-ПАВ в свинцовых аккумуляторах в результате частичного блокирования поверхности электродов увеличивает перенапряжение выделения водорода как на свинце, так и на его сплавах, например свинцово-сурьмянистом.

Другой особенностью фтор-ПАВ, отличающей их от ранее применяемых ПАВ иной химической природы, является их устойчивость к условиям использования в свинцовых аккумуляторах, в том числе при контакте с диоксидом свинца. Это обусловлено не только высокой прочностью связи атомов фтора с атомами других элементов и большой плотности упаковки. Значительную роль в химической устойчивости играет и то обстоятельство, что атомный радиус фтора равен половине межатомного расстояния углерод-углеродной связи. Это способствует экранированию костяка полимерной молекулы от постороннего химического воздействия.

По указанным причинам фтор-ПАВ не восстанавливается на отрицательном электроде при циклировании аккумулятора и не окисляется диоксидом свинца при контакте с положительными электродом. Поскольку эти

вещества не разрушаются в условиях эксплуатации свинцового аккумулятора, их однократного введения достаточно для стабилизации характеристик на протяжении всего срока службы источника тока.

Принципиально важно отметить следующее обстоятельство.

Из литературы известно, что поверхность свинца относительно раствора серной кислоты заряжена положительно, поскольку точка нулевого заряда свинца составляет, по различным литературным источником, (-0,65)...(-0,70) В по НВЭ, в то время как диапазон рабочих потенциалов электрода находится в диапазоне (-0,2)...(-0,55) В относительно того же электрода сравнения...

В то же время такие вредные примеси, как сурьма и медь, заряжены относительно того же раствора отрицательно.

По этой причине совместное применение фтор-ПАВ различной структуры, часть из которых имеет анионогенный, другая часть - катионогенный характер, приводит к образованию сорбционных слоев, чрезвычайно прочно связанных с поверхностью металла. По этой причине активные центры выделения водорода как на свинце, так и на примесях, оказываются заблокированными, что приводит к дальнейшему повышению эффективности использования фтор-ПАВ. Эксперимент подтвердил это предположение.

Таким образом, предлагаемое нами использование в свинцовых аккумуляторах фторсодержащих ПАВ как в виде индивидуальных соединений, так и в виде смесей фтор-ПАВ различной структуры, обеспечивает повышение важнейших электрических и эксплуатационных характеристик аккумуляторов. Причем эффект этот наблюдается независимо от способа введения фтор-ПАВ в аккумулятор, например, либо добавлением веществ в электролит, либо путем предварительной, до сборки аккумуляторов, обработки электродов растворами ПАВ, например, способом орошения.

Являясь высокоэффективными ингибиторами, фтор-ПАВ в больших концентрациях могут вызывать пассивацию электродов аккумулятора. В результате исследований нами установлено, что допустимая концентрация фтор-ПАВ в электролите аккумуляторов зависит от разрядной плотности тока. Так, для аккумуляторов, при эксплуатации которых имеют место большие плотности тока (короткие режимы разряда), оптимальная концентрация фтор-ПАВ в электролите должна составлять 0,01-0,1 мас.%. Для аккумуляторов, разряжаемых небольшими плотностями тока, максимально допустимая концентрация фтор-ПАВ в электролите может быть увеличена по крайней мере до 0,5 мас.%.

Важной особенностью соединений рассматриваемого типа является отсутствие у них каких-либо вредных для окружающей среды свойств и полная экологическая и биологическая безопасность их применения.

Примеры осуществления изобретения.

Пример 1.

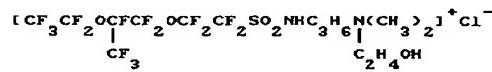
В качестве объекта испытаний были использованы тяговые аккумуляторы изд. 440 емкостью 12000 А·ч. Указанные изделия к

началу испытаний прошли 185 разрядно-зарядных циклов в рамках проведения периодических испытаний.

На 186-м цикле в опытные аккумуляторы было введено фторсодержащее ПАВ при его концентрации в электролите 0,09 мас.%.

В качестве фтор-ПАВ в данном случае было использовано производное перфтороксаалкилсульфокислоты, а именно четвертичная аммонийная соль

N-этилокси-N,N-диметилпропансульфоамидпфтор-5- метил-3,6-оксооктана, имеющее формулу



CF_3 $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$

Важнейшим параметром, регламентируемым технической документацией для данного типа изделий, является количество водорода,

выделяющегося из аккумулятора в течение 4-х часов после окончания его заряда. До введения фтор-ПАВ в электролит величина этого параметра составляла 98,1 см³/мин. После введения в электролит указанного фтор-ПАВ удельная скорость выделения водорода снизилась и на 193-м цикле, после того, как введенная добавка равномерно распределилась по всему объему электролита и продиффундировала в пористую структуру электродов, составила 25,2 см³/мин.

Отметим, что испытываемое изделие к моменту введения добавки прошло двойной ресурс работы, тем не менее и в этом предельном случае введение фтор-ПАВ в электролит обеспечило за счет повышения перенапряжения выделения водорода возможность проведения более полного его заряда.

Среднее конечное зарядное напряжение опытной группы аккумуляторов с введенной добавкой составило 2,35-2,37 В в сравнении с 2,31 - 2,32 В у контрольных аккумуляторов.

Конечное разрядное напряжение также оказалось выше. В 5-часовом режиме разряда конечное напряжение составило на 195-м цикле 1,81 - 1,83 В, в то время как у контрольных аккумуляторов, в котором ПАВ не вводилось, величина этого параметра составила на том же разрядном цикле 1,76 - 1,79 В.

Более того, при хранении изделий в заряженном состоянии в течение 5 суток наблюдался рост плотности электролита от исходной величины 1,279 г/см³ вплоть до значения 1,286 г/см³, в то время как у контрольных аккумуляторов той же группы, испытывавшихся параллельно, но не содержащих фтор-ПАВ, плотность электролита закономерно снижалась.

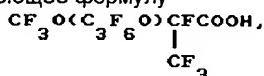
Увеличение плотности электролита свидетельствует о десульфатирующих свойствах ПАВ рассматриваемого типа, что расширяет диапазон их применения.

Пример 2.

Объектом испытаний явились батареи 6СТ-140Р, предназначенные для дизельной техники.

До проверки влияния фтор-ПАВ на характеристики изделий батареи прошли периодические испытания в полном объеме на протяжении 120 зарядно-разрядных

циклов. На 121-м цикле в опытные батареи было введено фтор-ПАВ на основе перфтороксаалкилкарбоновой кислоты, имеющее формулу



при его концентрации в электролите 0,05 мас.%.

На 145-м цикле опытные и контрольные батареи были заряжены в соответствии с требованиями технических условий и поставлены на 14-суточное хранение при комнатной температуре. После этого батареи были разряжены в 20-часовом режиме разряда до конечного напряжения 1,7 В на первом вышедшем аккумуляторе.

Остаточная емкость опытных аккумуляторов в относительных единицах превысила, за счет снижения саморазряда при введении в батареи фтор-ПАВ, этот же параметр контрольных аккумуляторов на 30,5% при более высоком на 0,75 В конечном разрядном напряжении опытных батарей в момент отключения в сравнении с конечным разрядным напряжением контрольных батарей.

Формула изобретения:

1. Способ повышения электрических и эксплуатационных характеристик свинцовых аккумуляторов, например, за счет снижения

скорости газовыделения и уменьшения саморазряда путем обработки электродов поверхностно-активными веществами (ПАВ), отличающийся тем, что в качестве указанных ПАВ используются фторсодержащие поверхностно-активные вещества (фтор-ПАВ) на основе перфторалкилсульфокислот (перфтороксаалкилсульфокислот) или перфторалкилкарбоновых кислот (перфтороксаалкилкарбоновых кислот) общей формулы

$$\text{R}_F\text{QZ},$$

где R_F - полифторуглероды с длиной цепи от $-\text{CF}_3$ до $-\text{C}_{12}\text{F}_{25}$, $\text{R}'_F\text{O}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_n\text{C}_2\text{F}_4^-$, где $n=1\dots 50$, $\text{R}'_F=-\text{CF}_3$, $-\text{C}_2\text{F}_5$, $-\text{C}_3\text{F}_7$;

15 Q - карбо- или сульфоанионы;
Z - катионы элементов из группы щелочных или щелочноземельных металлов, фосфора, азота, ионы аммония или их производные с органическими радикалами, или используются смеси этих кислот.

20 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что обработку электродов выполняют, вводя фтор-ПАВ или их смесь в электролит до или после его заливки в аккумулятор.

25 3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что концентрация в электролите индивидуального фтор-ПАВ или суммарная концентрация смеси фтор-ПАВ составляет 0,01 - 0,5 мас.%.

30

35

40

45

50

55

60